

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10 - 2 8 4 0 8 1

(43)公開日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/04 1 0 1

C 0 1 B 31/04 1 0 1 B

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02 D

10/40

10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-21953

(71)出願人 000005968

(22)出願日 平成10年(1998)2月3日

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(31)優先権主張番号 特願平9-21444

(72)発明者 佐藤 秀治

(32)優先日 平9(1997)2月4日

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三  
菱化学株式会社筑波研究所内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(72)発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三  
菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 藤井 裕美

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三  
菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で、高い初回効率を示すとともに、高速充放電時においても、高い容量を保つことができるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 負極が、B E T法で測定された比表面積の値を  $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を  $x$  とした場合、 $4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 25$ 、且つ  $y \leq ax^b$ 、(但し  $a=52$ 、 $b=-0.6$ ) で表される領域内にある黒鉛材料を一種以上含有するリチウムイオン二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、

$$4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25, \text{且つ } y \leq ax^b、$$

(但し $a=52$ 、 $b=-0.6$ )で表される領域内にある黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、

上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、

$$4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25, \text{且つ } y \leq ax^b、$$

(但し $a=52$ 、 $b=-0.6$ )で表される領域内にある黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎して作成した非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 該黒鉛材料が、 $4 \leq x \leq 30$ 、 $0.1 \leq y \leq 20$ 、且つ $y \leq ax^b$ 、(但し $a=42$ 、 $b=-0.6$ )で表される領域内にあることを特徴とする請求項1または請求項2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 該黒鉛材料が、波長 $5145\text{Å}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $IA$ 、 $1350 \sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $IB$ としたとき、その比である $R$ 値 ( $=IB/IA$ ) が、 $0.001$ 以上 $0.2$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 該黒鉛材料が、波長 $5145\text{Å}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、 $14 \sim 22\text{cm}^{-1}$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、

$$4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25, \text{且で表される領域内}$$

にある黒鉛材料のうち波長 $5145\text{Å}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、

$570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $IA$ 、 $1350 \sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $IB$ としたとき、その比である $R$ 値 ( $=IB/IA$ ) が、 $0.001$ 以上 $0.2$ 以下であり、かつ、 $1570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、 $14 \sim 22\text{cm}^{-1}$ である黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高容量で、急速充放電特性、充放電電位平坦性及びサイクル特性にも優れたリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池の高容量化が望まれている。そのためニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレータを貫通して、正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

【0003】 この炭素材料としては、特開昭57-208079に、黒鉛材料を使用することが提案されている。特に、結晶性のよい黒鉛をリチウム二次電池用の炭素負極材料として用いると、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である $372\text{mAh/g}$ に近い容量が得られ、材料として好ましいことは知られていた。しかし、黒鉛材料は、電解液に対し活性であるため、初回の充放電時に、皮膜形成や副反応による数十 $\text{mAh/g}$ 以上の不可逆容量を示すのが一般的であった。ここで黒鉛の結晶性を測定するための主たる手段として、これまで多く用いられてきたのはX線回折法であり、この方法は、たとえば焼成温度などの違いに基づく炭素材料の物性の違いを観察するには適しているが、黒鉛材料内の違い、特に高結晶性の黒鉛材料を分類するには不適であった。たとえば、ここから求められる炭素層面間距離のパラメーター $d_{002}$ は、高結晶性の黒鉛材料間では $3.357 \sim 3.360\text{Å}$ とほとんど有為な差がなく、同じくX線回折法から求められる炭素ペーサル方向の結晶子の大きさを表す $L_a$ 、炭素積層方向の結晶子の大きさを表す $L_c$ は、高結晶性黒鉛をサンプルとした場合には、数値測定の限界を超えることから、材料の正確な比較ができなかった。

【0004】 一方、黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、カットオフ電位の設定によっては $500\text{mAh/g}$ 程度と大きくすることも可能だ

が、この場合、リチウムイオン脱ドーブ時の時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスを有しているため、正極との電位差がとりにくく、結果として大容量、大電力の電池が得られないという問題があった。また、初回充電時に大きな容量損失を招くことも問題であった。更に、急速充電時に著しい容量の低下を引き起こすことも判明した。

【0005】また、今後これまで正極活物質として広く用いられてきた $\text{LiCoO}_2$ に代わり、 $\text{LiNiO}_2$ が容量、価格更に原料物質の埋蔵量の面でリチウム二次電池用正極材として新たに期待されてきているが、この物質は $\text{LiCoO}_2$ よりも $\text{Li}/\text{Li}^+$ に対する電位が低く、負極との電位差が取りにくくなる。そこで $\text{LiNiO}_2$ の利点を生かすためには、 $\text{Li}/\text{Li}^+$ に対しより0Vに近い電位で高容量を発現できる負極材料が必要と考えられている。さらに、リチウム二次電池の用途によっては、例えば、電気自動車積載用などの用途として急速の再充電を必要とされる場合も十分に考えられ、これには耐レート特性に優れた電極材料を用いる必要が生じてきた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウムドーブ、脱ドーブ時の電位の変化が $\text{Li}/\text{Li}^+$ の電位に近く、且つ充放電による電位ヒステリシスを持たない黒鉛系材料をリチウム二次電池用の負極材料として用いる場合、特定の黒鉛系材料が大きな充放電容量、小さな不可逆容量、大きい充放電電流密度に対する耐レート特性及びサイクル特性に優れていることを見だし、これらの材料を負極として用いた高性能なリチウムイオン二次電池を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題解決のため鋭意検討した結果、数ある黒鉛材料を実際にリチウム二次電池用負極として電池に組み、容量評価などの電気化学的諸物性を測定する前に、あらかじめ負極として用いる黒鉛粉体の粒径、BET法により導かれる比表面積、及びラマン分光分析によるラマンパラメーター値の測定を行い、それら得られた数値から、負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性が予測できることを発見した。更に、数多くの黒鉛粉体材料の内、負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性に優れるものは、前記測定法に於いて一定の範囲内の数値をとるものに限定され、それらの具体例としては、(1)高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、(2)天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の2000°C以上での再熱処理品、に多く見られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(1)粒径及びBET法比表面積で定義される特定範囲にある黒鉛材料を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に

関するものであり、正極と、非水電解液と、セパレータ一、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、 $y \leq ax^b$  (但し $a=52$ 、 $b=-0.6$ 、 $4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 25$ ) で表される領域内にある黒鉛材料、好ましくは、 $y \leq ax^b$  (但し $a=42$ 、 $b=-0.6$ 、 $4 \leq x \leq 30$ 、 $0.1 \leq y \leq 20$ ) で表される領域内にある黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池、好ましくは、更に、該黒鉛材料が波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、その比であるR値 ( $= \text{IB}/\text{IA}$ ) が、0.001以上0.2以下であり、更に好ましくは、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、 $14 \sim 22 \text{ cm}^{-1}$ である黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池、及び(2)上記に記載の黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎して作成した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」とを負極として用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池、に関するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、発明の詳細を述べる。

「黒鉛材料」黒鉛粉体の種類としては、それらの黒鉛の性状が分かっている場合は、高結晶性の天然黒鉛、高結晶性の人造黒鉛、又は天然黒鉛や人造黒鉛の再熱処理品、膨張黒鉛の再熱処理品、或いはこれらの黒鉛の高純度精製品が好ましい。黒鉛材料粉体の種類としては、

(1)高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、(2)天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の2000°C以上での再熱処理品、更に、上記具体例(1)、(2)と同等の性能を持つ黒鉛を黒鉛化可能な有機物原料から黒鉛化を行うことで得る場合は、(3)コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を2500°C以上3200°C以下の焼成温度で黒鉛化したもの、(4)上記(3)の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマ

ニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、から選ばれる少なくとも一種以上の粉体、或いは薄膜などの触媒存在下で、400℃以上2500℃以下、より好ましくは1000℃以上2000℃以下で焼成することで黒鉛化したものが選択可能である。加えて、(5) 黒鉛粉体の粒径測定、及びラマン分光分析を行い、その数値が高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待できるような、ある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径とラマン分光から得られる数値を一定範囲に収めることができれば、そのような材料も選択可能である。(6) 更にまた黒鉛粉体のBET法による測定から得られる比表面積、及びラマン分光分析を行い、その数値が高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待できるような、ある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径、比表面積とラマン分光から得られる数値を一定範囲に収めることができれば、そのような材料も選択可能である。

【0010】「黒鉛材料の測定方法」まず、黒鉛粉体の粒径を測定する。粒子の大きさの測定には、レーザー回折法、電気抵抗式法、CCD 高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できるが、該黒鉛粉体の粒子の大きさとしては、その平均粒径が $4\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ であるものを選別する。比表面積の測定には気体分子吸着によるBET法、有機分子吸着法、有機溶媒吸着法が利用できるが、上記粒径範囲の黒鉛粉体のBET法を用いた場合の比表面積が、 $0.1 \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ にあるものを更に選ぶ。更にこの中から(比表面積) $\leq 52$ (粒径) $^{-0.5}$ の範囲を満たすものがリチウムイオン2次電池の負極材として好ましい性質を有する。その中でもその平均粒径が $4\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ で、その比表面積が $0.1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ にあるもので(比表面積) $\leq 42$ (粒径) $^{-0.5}$ の範囲を満たすものは更に好ましい。

【0011】上記平均粒径と比表面積の関係を満たす黒鉛材料において、波長 $5145\text{\AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行い、 $1570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、 $1350 \sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、その比であるR値(=IB/IA)が、0.001を超え0.2以下であり、且つ、 $1570 \sim 1620\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、14以上 $22\text{cm}^{-1}$ 以下であるものをリチウム二次電池用の負極黒鉛材料として用いることが好ましい。R値が0.001以上0.15以下の物はより好ましく、0.001以上0.07以下の物は更に好ましい。本発明における黒鉛材料では、これ以外の物性値は必ずしも必要ではないが、あえてその他の黒鉛材料の性状を規定する他の物性値を併

記するとすれば、X線回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が $3.38\text{\AA}$ 以下が好ましく、 $3.36\text{\AA}$ 以下であることがより好ましい。また、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は $1000\text{\AA}$ 以下であることが好ましい。

【0012】特開平7-235294には上記ラマンスペクトルのR値が0.20以下黒鉛を用いた場合ガス発生が顕著となる問題があると記されているが、本特許では上記式(1)及び(2)に示した平均粒径と比表面積の範囲にあるものを用いれば、ガス発生が抑えられ、更に電解液の選定や電池構造の工夫により実用上支障無い電池を得ることができる。また、上述の黒鉛性炭素質物を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化し、粉碎した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を用いれば更に好ましい効果が得られる。

【0013】「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」本発明で「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」とは、黒鉛性炭素質物を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化し、粉碎したものであり、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な性質を有する。具体的には、X線回折から求められる炭素の結晶の層間距離である $d_{002}$ の値が、 $3.35\text{\AA}$ 以上 $3.39\text{\AA}$ 以下の値を持ち、ラマンスペクトル分析において、上記R値が被覆前の黒鉛性炭素質物のR値以上であり、より好ましくは0.15以上1.0以下、更に好ましくは0.2以上0.5以下である炭素質物の粒子を対象とする。

【0014】「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」は上記数値的範囲にある限り、特に限定されるものではないが、上記材料を簡便に得るためには、例えば次のような材料を用いることができる。

「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための黒鉛性炭素質物

本発明に使用する黒鉛性炭素質物の形状としては、球状、板状、繊維状等各種形状のものが使用可能であるが、好ましいものとして、平均粒径が「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の粉碎粒径よりも小さいものが好ましい。特に好ましくは、黒鉛材料の平均粒径または平均長径が、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の平均粒径の20～99%の範囲である。黒鉛性炭素質物の好適な具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛粉末及びその精製品、気相成長炭素繊維等の炭素繊維が挙げられる。このような黒鉛黒鉛性炭素質物ならどれでもよいが、上述の特定の粒径と比表面積の関係やラマンR値、半値幅を有する黒鉛性炭素質物がより好ましい。

【0015】「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための有機物

本発明に用いる有機物としては、液相で炭素化が進行する有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコール

タールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油が挙げられる。さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェンなどの硫黄含有環状化合物、30 MPa以上の加圧が必要となるアダマンタンなどの脂環、ピフェニルやテルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどの高分子があげられる。

【0016】固相で炭素化が進行する有機物としては、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。以上の有機物及び黒鉛性炭素質物を混合し、400~2800℃、より好ましくは700~1500℃で焼成し、粉碎を行うことにより、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」が得られる。「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」は粉碎により好ましくは、4~100μm、更に好ましくは5~50μmの平均粒径をもつ粒子として使用する。

【0017】焼成、粉碎等の工程を経て最終調整された「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」中で、黒鉛性炭素質物は99~50重量%で、有機物の焼成物組成が1~50重量%であることが好ましく、黒鉛性炭素質物は99~75重量%で、有機物の焼成物組成が1~25重量%であることがより好ましく、更に好ましくは黒鉛性炭素質物が90~99重量%で、有機物の焼成物組成が1~10重量%である。

【0018】該粒子の性質としては、X線回折による(002)面の面間隔d002が3.36Å以上、3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析に於いて、 $R=IB/IA$  (ラマンスペクトルにおいて、1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲にピークPAを有し、1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲にピークPBを有し、PAの強度をIA、PBの強度をIBとする)の値が0.15以上、1.0以下、BET法を用いて測定した比表面積が13m<sup>2</sup>/g以下0.1m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは10m<sup>2</sup>/g以下、最も好ましくは、4m<sup>2</sup>/g以下である様な粒子が好ましい。

【0019】有機物の焼成物組成が上記範囲以上では、低電位化、急速充放電特性の改善が少なく、また、更に性能を改善するため、この後の工程として実施することが好ましい酸またはアルカリによる処理の効果があまり顕著でない場合がある。尚、上記範囲は原料仕込み比ではなく、最終的な調整段階での含有量である。そのため、仕込み時には、最終段階での組成比を考慮して原料の配合量を決定する必要がある。こうして調整した「非

晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として用いたリチウムイオン2次電池は被覆しない黒鉛負極使用時に比べ、高い電池容量、優れたレート特性とサイクル特性を示す。

【0020】次に本発明の負極の製造方法について説明する。本発明の電極の製造方法は上記の選別された後の黒鉛質粉体を負極として使用する限り、限定無く、従来公知の方法が採用可能である。例えば、負極材としての該黒鉛粉体や、正極材に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0021】上記の目的で使用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン(炭素数2~12)共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0022】上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは10<sup>-5</sup>S/cm以上、より好ましくは10<sup>-3</sup>S/cm以上である。

【0023】本発明に用いる黒鉛粉体と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質

10

20

30

40

50

物に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

【0024】こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。作成可能な電池は筒型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

【0025】電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものを用いることができる。また、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO、SO<sub>2</sub>等のガスやポリサルファイドS<sub>x</sub>2<sup>-</sup>、ピニレンカーボネート、カテコールカーボネートなど負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

【0026】これらの溶媒に0.5~2.0M程度のLiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCl、LiBr等の無機のリチウム塩、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等の有機のリチウム塩を電解質として上記溶媒に溶解して電解液とする。また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を、用いることもできる。

【0027】正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>5</sub>O<sub>13</sub>、VO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、TiS<sub>2</sub>V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>MoS<sub>2</sub>、MoS<sub>3</sub>VS<sub>2</sub>、Cr<sub>0.25</sub>V<sub>0.75</sub>S<sub>2</sub>、Cr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>等である。また、LiMY<sub>2</sub> (Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカ

ルコゲン化合物)、LiM<sub>2</sub>Y<sub>4</sub> (MはMn、YはO)、WO<sub>3</sub>等の酸化物、CuS、Fe<sub>0.25</sub>V<sub>0.75</sub>S<sub>2</sub>、Na<sub>0.1</sub>CrS<sub>2</sub>等の硫化物、NiPS<sub>3</sub>、FePS<sub>3</sub>等のリン、硫黄化合物、VSe<sub>2</sub>、NbSe<sub>3</sub>等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させる。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

「電極材料の評価方法」評価内容の内、粒径測定はレーザー回折式粒径評価装置により行い、自動的に算出される平均粒径を評価基準に用いた。比表面積はBET1点法を用いて測定した。ラマンスペクトル測定は、日本分光NR-1800により行い、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を、30mWの強度で照射した。ここでは1570~1620cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度および、1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度を測定し、これらから得られるR値、及び1570~1620cm<sup>-1</sup>に存在するピークの半値幅であるΔν値を求めた。

【0029】負極充放電容量、高速充放電による耐レート特性、及び電位-容量曲線測定等の電気化学的測定は以下の様に行った。結着剤を用いシート状に成形した上記の負極材料を、セパレーター、電解液と共に、対極にリチウム金属を用いたコイン電池電を作成し、市販の充放電試験機で評価した。シート電極は電極材料5gに、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得、このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。本サンプルを直径20mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させた2016コイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。

【0030】基準充放電試験は、電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、電流密度0.33mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。高速充放電に対する耐レート試験は、電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、それぞれ電流密度2.8mA/cm<sup>2</sup>、及び電流密度5.6mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。



容量値は、コイン型セル 3 個について各々充放電試験を行い、初回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量の値の比である初回の効率、第 4 回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び  $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $5.6 \text{ mA/cm}^2$  でのそれぞれの脱ドープ容量を平均して評価した。

【0031】（実施例 1-9）まず、入手した黒鉛材料の内、粒径測定において、平均粒径が  $4 \sim 40 \mu\text{m}$  のものを選別した。次に、上記粒径の範囲にあるものについて、BET 比表面積測定を行い、その比表面積が  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の粒子を選択した。最後に、BET 法で測定される比表面積の値を  $y (\text{m}^2/\text{g})$ 、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を  $x$  とした場合、 $y \leq ax^b$ 、但し ( $a=52$ 、 $b=-0.6$ ) 又は ( $a=42$ 、 $b=-0.6$ ) で表される曲線領域を含む部分以下に上記粒径\*

表 1

黒鉛種	初回 効率 (%)	ドープ 容量 (4th) (mAh/g)	脱ドープ 容量 (4th) (mAh/g)	$2.8 \text{ mA/cm}^2$ 容量 (mAh/g)	$5.6 \text{ mA/cm}^2$ 容量 (mAh/g)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	R 値	$\Delta v$ 値 ( $\text{cm}^{-1}$ )
実施例 1 天然黒鉛	89	365	363	362	334	17.0	6.1	0.13	17.8
実施例 2 天然黒鉛	91	360	356	350	313	14.0	4.9	0.09	19.2
実施例 3 天然黒鉛	90	362	360	356	347	12.2	8.8	0.05	19.1
実施例 4 人造黒鉛	91	348	348	341	285	24.0	5.0	0.11	20.6
実施例 5 キュッシュ黒鉛	90	364	365	368	364	14.2	4.9	0.02	20.0
実施例 6 人造黒鉛	88	334	349	327	256	7.9	12.9	0.16	21.1
実施例 7 天然黒鉛	85	339	338	321	206	6.3	16.1	0.20	21.2
実施例 8 人造黒鉛	89	345	342	330	269	17.0	8.9	0.15	22.2
実施例 9 人造黒鉛	88	335	345	342	335	8.0	9.8	0.05	20.3
比較例 1 天然黒鉛	95	320	320	237	106	40.7	2.4	0.08	20.3
比較例 2 天然黒鉛	91	345	342	314	164	19.7	12.1	0.23	22.6
比較例 3 人造黒鉛	89	301	299	260	100	18.0	10.3	0.29	24.6
比較例 4 人造黒鉛	91	303	301	267	75	14.0	12.8	0.41	25.9
比較例 5 人造黒鉛	81	320	317	312	266	6.7	21.1	0.28	25.5
比較例 6 人造黒鉛	86	282	280	271	223	9.1	15.6	0.34	26.5

【0034】（実施例 10）内容積 20 リットルのステンレスタンクに、実施例 8 で用いた人造黒鉛粉末  $2.0 \text{ kg}$  をナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール (EHE; 三菱化学 (株) 社製)  $1.0 \text{ kg}$  に対し混合した。得られたスラリー状の混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて  $1100^\circ\text{C}$  まで温度を上昇させ 2 時間保持した。これを粉碎し、振動式篩により粒径を  $18 \sim 22 \mu\text{m}$  に整え、最終的に 7% の非晶質炭素で人造黒鉛表面を被覆した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を得た。本「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」をリ

\*と比表面積の値が入るものをリチウム二次電池用炭素負極として上記基準充放電試験を行った結果を表 1 に示す。

【0032】（比較例 1-6）実施例 1-9 と同様に測定した黒鉛粉末の平均粒径と比表面積が、上記実施例の範囲に無い黒鉛粉末を電極材料として用いた他は、実施例 1-9 と同様の基準充放電試験を行った結果を表 1 に示す。

（実施例 9）実施例 6 に用いた黒鉛を不活性ガス雰囲気中  $2000^\circ\text{C}$  で焼成した以外は実施例 1-9 と同様の基準充放電試験を行った結果を表 1 に示す。

【0033】

【表 1】

チウム二次電池用炭素負極として用いた以外は上記実施例と同様の基準充放電試験を行った結果を表 2 に示す。

【0035】（実施例 11）実施例 4 で用いた人造黒鉛を使用した以外は実施例 10 と同様にして負極を作成、評価した結果を表 2 に示す。）

（比較例 7）比較例 3 で用いた人造黒鉛を使用した以外は実施例 10 と同様にして負極を作成、評価した結果を表 2 に示す。

【0036】

【表 2】

13  
表 2

14

	初回 効率 (%)	ドーブ 容量 (mAh/g)	脱ドーブ 容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)	5.6mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)
実施例10	92	350	348	334	300
実施例11	92	362	361	348	312
比較例7	92	315	314	280	130

【0037】

【発明の効果】これらの結果から、本発明によれば、  
1) 黒鉛のリチウムイオン吸蔵の理論容量 (372 mA  
h/g) に近いドーブ容量を発現し、2) 高い脱ドーブ\*

\*容量及び高い初回効率を示すとともに、3) 2.8 mA  
10 /cm<sup>2</sup>、5.8 mA/cm<sup>2</sup>、といった高速充放電時  
においても、高い容量を保つことができる、といった優  
れた効果を奏することがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 西岡 圭子  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 山口 祥司  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 佐藤 成昭  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内